

特 許 公 報 (B 2) 昭58-57361

Int.Cl.³

識別記号

府内整理番号

公告 昭和58年(1983)12月20日

C 01 B 3/26
C 10 G 11/02
B 01 J 23/46

7918-4G
2104-4H
7624-4G

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

炭化水素の部分酸化方法

特 許 昭57-18864

出 願 昭49-108974

出 願 昭49(1974) 9 月20日

公 開 昭51-35691

昭51(1976) 3 月26日

発 明 者 藤谷 義保

名古屋市緑区鳴海町字篠ノ風3番地の99

発 明 者 村木 秀昭

名古屋市昭和区天白町植田東屋敷21番地の3

出 願 人 株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

代 理 人 弁理士 高橋 祥泰 外 2 名

引用文献

特 開 昭50-126005 (J P, A)

特許請求の範囲

1 炭化水素に、空気、空気と酸素又は空気と水蒸気を作用させて、水素および一酸化炭素を生成させるための炭化水素の部分酸化方法において、担体に対して0.005ないし1重量%のロジウムを担持させたロジウム触媒を用い、反応温度690ないし900℃、液状炭化水素空間速度0.5ないし2.5/時において反応させることを特徴とする炭化水素の部分酸化方法。

発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素を部分酸化して、水素および一酸化炭素に転化するための方法に関する。

ナフサ、ガソリン、重油等の炭化水素を部分的に酸化して、これらを水素および一酸化炭素に転化させることは、炭化水素の部分酸化法(部分燃焼法)として知られている。しかして、該方法により製造された水素、一酸化炭素は、アンモニア

合成、メタノール合成、オキシ法合成等の原料ガス、都市ガス、あるいは自動車等の内燃機関用燃料などに使用される。

炭化水素の部分酸化は、炭化水素と空気または酸素とを高温で反応させることにより行なうものである。

しかして、この部分酸化に使用する触媒としては、従来主としてニッケル、コバルトが用いられている。しかしながら、これら従来の触媒は、これを部分酸化に供する場合には、触媒上に炭素が析出すること、および触媒成分たるニッケル、コバルトと、これらを担持するアルミナ等の担体とが反応してスピネルを形成すること等により、その使用中に短時間で触媒活性が低下してしまう。

本発明は、かかる問題点を克服して、ロジウム触媒を用いると共に、特定の反応条件下における、優れた部分酸化方法を提供しようとするものである。

即ち、本発明は、炭化水素に、空気、空気と酸素又は空気と水蒸気を作用させて、水素および一酸化炭素を生成させるための炭化水素の部分酸化方法において、担体に対して0.005ないし1重量%のロジウムを担持させたロジウム触媒を用い、反応温度690ないし900℃、液状炭化水素空間速度0.5ないし2.5/時において反応させることを特徴とする炭化水素の部分酸化方法にある。

しかして、本発明によれば水素および一酸化炭素を高効率で製造することができる。また、触媒上への前記炭素の析出、触媒成分のスピネル化が起らないので、高い転化率を長期間に渡り維持することができる部分酸化方法を提供することができる。また、極めて高い空間速度においても高い転化率を得ることができ、高効率の部分酸化を行なうことができる。

本発明の触媒は、ロジウムを触媒成分とするものであり、このロジウムは金属状態であつても酸化物の状態であつても、同様の活性を示す。しか

してこの触媒成分は、例えば金属ロジウム状態で金網が構造とするなどロジウム単独で触媒を構成することもできる。また、触媒成分が高活性であること、および高価格であること等を考慮して、一般の触媒と同様に粒状、ペニカム状等の担体に担持させることが好ましい。担体に担持させる場合担体としては γ -アルミナ、 η -アルミナ、 α -アルミナ、マгнеシア、シリコニアなどを用いる。また、担体に対する担持量は、金属ロジウムとして0.005ないし1.0重量%とする。0.005%未満では触媒活性が低く、部分酸化に高温を要して触媒に炭素が析出する恐れがある。また、1.0%より多くしてもそれ以上担持させてもそれに見合うだけの活性が得られない。

しかして本発明にかかる触媒を用いて炭化水素の部分酸化を行なうに当つては、主原料たる炭化水素を気体状とし、これに酸化剤として空気を混合し、該混合気体を高温に保持した触媒層に送入する。これにより、炭化水素は空気中の酸素によつて部分酸化され、大部分の水素と一酸化炭素および少量のメタンに転化する。上記炭化水素としては、ナフサ、ガソリン、軽油、灯油、プロパン等が挙げられる。また、部分酸化時の触媒層の温度(転化温度)は690℃ないし900℃とする。690℃未満では、炭化水素の水素、一酸化炭素への転化が十分でなく、80%以上の収率を得難い、また900℃よりも高温では炭化水素が熱分解を起こし、エチレンやアセチレンを生成して、目的とする水素、一酸化炭素への転化が悪くなる。

炭化水素に対する空気の混入比は、空気過剰率で0.3ないし0.51とすることが好ましく、0.3未満では部分酸化が十分に行なわれず、また0.51よりも大きい場合には目的とする水素、一酸化炭素の収率が低下する。ここに「空気過剰率」とは、当該炭化水素を完全燃焼させるに必要な空気量に対する送入空気量の割合をいう。

部分酸化時の空間速度は「LHSV」表示で、0.5ないし25(1/時)とすることが好ましい。0.5未満では、転化速度が小さく実用的でない。25より大きい場合は部分酸化反応が不完全となり、収率が低下する恐れがある。上記の「LHSV」とは、単位容量(cc)の触媒層を1時間当りに通過する炭化水素の液状換算容量(cc)をいう。

なお、酸化剤としては経済上空気を用いるのが好ましいが、空気に酸素を混入させて酸素量の多い酸化剤とすることもできる。また、空気に水蒸気を混合したガスを酸化剤とすることもできる。この場合、水蒸気は触媒層中で分解し水分子中の水素は水素ガスを生成し、一方酸素は炭化水素の酸化剤として働く。また、水蒸気は触媒層の温度が異常高温となったときの冷却剤としても有効である。水蒸気の添加率は、水に換算した容量比で液状炭化水素に対して0.5以下が好ましい。水蒸気添加の場合、水蒸気を増加すれば、部分酸化により取得される水素量は増加する。一方、一酸化炭素の取得量は、水蒸気の混入によつても余り変化しない。空気と共に水蒸気を添加して部分酸化を行なう場合の触媒温度、空気過剰率、LHSVは、上記の空気のみを用いる場合と同様の条件とすることが好ましい。

以下に本発明にかかる実施例を示す。

実施例 1

本発明にかかるロジウム触媒を使用し、炭化水素としてのガソリンを空気により部分酸化を行なつた。また、比較のために従来触媒としてのニッケル触媒、コバルト触媒を用いて、上記酸化を行なつた。

即ち、3種類の濃度の塩化ロジウム水溶液100ccに、球状の触媒担体用 γ -アルミナ(直径約3mm、表面積140 m^2/g 、充填密度0.729/cc)、を同容量、1時間浸漬し、その後水溶液より取り出し、110℃で20時間乾燥後800℃で3時間焼成し、3種類の本発明にかかるロジウム触媒を調整した。

このロジウム触媒を、内径約30mmの石英製管状転化器内に充填し、触媒層を600℃に加熱し、該触媒層に市販のガソリン(平均組成 $\text{C}_7\text{H}_{16.5}$)と空気との混合ガスを送入し、部分酸化を行ない、転化ガスの組成を測定した。ここに、ガソリンは約250℃において予めガス化しておき、これを空気と混合した。また空気過剰率は0.41(空燃比6.0)、LHSVは2(1/時)とした。部分酸化時の触媒層の温度(転化温度)は約700℃に保持した。なお、上記「空燃比」とは送入ガソリン量(重量)に対する送入空気量(重量)の割合をいう。空気過剰率は、空燃比を理論空燃比(本例のガソリンでは14.7)で除した値で算出され

る。

触媒のロジウム担持量および部分酸化の結果を第1表に示す。

また、同表には従来触媒としてのニッケル触媒、コバルト触媒を用いて同様に部分酸化を行なった。

• 場合の結果も示した。ここに両触媒は硝酸ニッケルまたは硝酸コバルトを25重量%溶解している水溶液を用い、前記ロジウム触媒の場合と同様の条件で浸漬、乾燥、焼成することによって調整した。

第 1 表

触媒 名	触媒 成分	担持量 (wt%)	転 化 ガ ス 組 成 (%)					変化率 (%)	
			H ₂	CO	CH ₄	N ₂	その他		
1	Rh	0.05	16.5	18.3	1.5	5.4	9.7	100	本 発 明
2	"	0.12	19.0	21.0	1.4	5.1	7.6	100	
3	"	0.2	19.5	22.0	1.0	5.0	7.5	100	
C ₁	Ni	7	16.0	12.2	1.8	6.3	13.0	90	比 較 例
C ₂	Co	7	7.0	8.3	1.2	6.7	16.5	80	

第1表においてRhはロジウム、Niはニッケル、Coはコバルト、H₂は水素、COは一酸化炭素、CH₄はメタン、N₂は窒素、「その他」はエチレン、エタン等のC₂系のガス、二酸化炭素および水蒸気をいう。また、「変化率」とはガソリンがそれ以外のものに变化した割合を示す。

次に、上記第1表に示した水素、一酸化炭素、メタンについて、原料とした液状ガソリンの単位容量(cc)当り生成したこれらのガス生成量(ℓ)を示すと第2表のようである。これらの容量は20℃における値である。

また、第2表には水素および一酸化炭素の収率を示す。ここに「収率」とは、ガソリンが完全に水素および一酸化炭素に転化された場合の生成量(理論生成量)に対する、実生成量の割合をいう。30

第 2 表

触媒 名	生成量(ℓ/ガソリンcc)			収率(%)	
	H ₂	CO	CH ₄	H ₂	CO
1	0.77	0.97	0.10	83	81
2	0.88	1.12	0.10	95	94
3	0.89	1.15	0.10	96	96
C ₁	0.33	0.43	0.07	36	36
C ₂	0.28	0.35	0.06	30	29

第1表および第2表より知られるごとく、本発明にかかる部分酸化方法は、上記比較方法に比して少量の担持量によつても高い変化率を示し、ま

た水素および一酸化炭素の収率は極めて高いことが分かる。また本発明にかかる触媒はその使用によつても炭素の析出は何ら認められなかつた。

実施例 2

ロジウム担持量が0.12%である、本発明にかかるロジウム触媒を用い、各種の空気過剰率(または空燃比)および触媒温度において、ガソリンの部分酸化を行ない水素および一酸化炭素の生成量を測定した。

ここに、部分酸化におけるLHSVは2(ℓ/時)、原料ガソリンは実施例1と同様のものである。また、部分酸化は触媒層を予め400、500、または600℃に予熱しておき、この中へガソリンと空気との混合ガスを送入することによつて行なつた。

測定の結果を、水素に関しては第1図、一酸化炭素に関しては第2図に示す。同図において、横軸は空気過剰率(または空燃比)を、縦軸は生成水素量または生成一酸化炭素量(ℓ/ガソリンcc)を示す。また、曲線1、1'は触媒の予熱温度を400℃、2、2'は500℃、3、3'は600℃としたときの値を示す。また第1図の各曲線の各点において示す690、700等の値は、当該条件における部分酸化時の触媒温度を示す。なお、第2図においては、触媒温度は第1図における相当する条件から知られるので省略した(例えば、空気過剰率0.41、触媒予熱温度500℃(曲線2')では触媒温度は700℃である)。これらのことを第1図について例示説明すれば、空気過剰

至0.41（空燃比6.0）、触媒予熱温度500℃（曲線2）の条件では、触媒温度は700℃であり、このときの酸素生成量は0.76ℓ/gasolincである。なお、この条件における収率は0.76・100/0.93=82%である。

第1図、第2図より知られるごとく、広い空気過剰率の範囲にわたって、高いガス生成量、すなわち高い収率を予していることが分る。また水と80%以上の収率（0.93×0.8=0.744ℓ/gasolinc）以上で取得するには、触媒温度が690℃以上で、空気過剰率は約0.34ないし0.51であることを要することが分る。同様に、一酸化炭素についても、80%以上の収率（1.2×0.8=0.96ℓ/gasolinc以上）を得るには、上記と同様の条件を要することが分る。

実施例 3

実施例2と同様の本発明にかかる触媒、ガソリンを用い、空気過剰率を0.41（空燃比6.0）、触媒温度を725℃とし、LHSVを変化させた場合における酸素、一酸化炭素、メタンの生成量を測定した。

その結果を第3図に、横軸にLHSV（1/時）を、縦軸に生成ガス量（ℓ/gasolinc）をとって示す。同図において曲線4、5および6はそれぞれ酸素、一酸化炭素およびメタンの各値を示す。

第3図より知られるごとく広範囲のLHSVにわたり、酸素は97%、一酸化炭素は95%というはば一定した高い収率を達成しうることが分る。

またこのような高収率はLHSV2.0においても可能であり、かかる大きいLHSVにおいても高収率が得られることは、生産速度が極めて大きいことを示し、本発明に方法の優越性を示すものである。因みにLHSV2.0は、これを空気とガソリンの混合気体についての空間速度で示すと75.000（1/時）という高い値である。

また、副生物たるメタンはLHSVの広範囲変化に対しても極少量しか生成していないことが分る。

実施例 4

実施例2と同様の本発明にかかる触媒、ガソリンを用い、ガソリンと空気との混合ガスにさらに水蒸気を混入して、部分酸化を行なった。ここに触媒温度は700℃または800℃、LHSVは

2（1/時）とした。水蒸気の混入は、まず空気過剰率を0.41（空燃比6.0）とし、空気の量を漸次減少していき、空気の減りによって減少した混合ガス中の酸素の量を水蒸気中の酸素で補うように行なった。例えば、空気過剰率を0.1（空燃比1.4）減少させた場合、さすすべき水蒸気量は、水に換算して、0.22cc/gasolincである。

部分酸化の結果を、第4図に横軸に水蒸気添加率（液状ガソリン1の当りに添加した水の量(cc)）を、縦軸に生成ガス量（ℓ/gasolinc）をとって、触媒温度700℃、800℃について直線7、8により示す。また直線Tは混入した水蒸気および炭化水素の分子中の水素が全て水素ガスとして生成した場合の水素の理論生成量を示す。

なお、上記図々、ガソリンの量は2.0ℓにおける値を示す。

また、上記部分酸化において一酸化炭素の生成量は水蒸気添加率、触媒温度には全く関係なく、1.00ないし1.05ℓ/gasolincで、その収率は83ないし87%であった。

第4図より知られるごとく、水蒸気の添加によって高い水素生成率を得ることができ、また水蒸気の添加によって水素の収率を増加させることが分る（水蒸気を添加した場合と無添加の場合とを比較する）。また、触媒温度を800℃とすれば約93%という高い収率で水素を得ることができ、700℃においては水蒸気添加率の増加と共に収率は減少するが、水蒸気添加率0.4においても収率約80%で水素を得ることができる。さらに水蒸気添加率0.35においては、水蒸気無添加の場合に比して、800℃では約45%、700℃では約25%の水素収率の増加を図ることができる。

一方、一酸化炭素の収率は水蒸気添加率に関係なく、約85%という高い値を得ることができる。

実施例 5

炭化水素としてナフサを使用し、他は実施例1と同様の条件下で、本発明にかかるロジウム触媒（担持量0.12%）を用いた部分酸化を行なった。ここにナフサは、平均組成が $C_{11}H_{10}$ 、密度が0.68g/cc、オクタン価が60.0、蒸気圧0.69kg/cm²（20℃）のものをを用いた。

その結果、収率は水素が96%、一酸化炭素が95%で、またナフサの変換率は100%であつ

た。

実施例 6

担体としてジルコニア製の柱状粒子（直径約3mm、長さ3mm、表面積50m²/g、充填密度1.9g/cc）を用い、実施例1と同様にしてロジウム担持量が0.05%の本発明にかかる触媒を調整した。

次いで、実施例1と同様のガソリンについて、空気過剰率0.41、（空燃比6.0）、LHSV2、触媒温度725℃の条件下で部分酸化を行なった。

その結果、水素は9.8%、一酸化炭素は8.5%の収率で取得することができた。

実施例 7

α-アルミナ-マグネシア製のハニカム状担体を用い、実施例1と同様にしてロジウム担持量0.1%の本発明にかかる触媒を調整した。ここに担体は吸水率4.0%のもので、ハニカム構造は一片が1.5mmの正方形の孔を有し、その壁厚は約0.4mmであつた。なお、ロジウム担持に当つては、

ハニカム構造体への均一担持のために、塩化ロジウムのアルコール溶液を用いた。

次いで、触媒温度が820℃である外は実施例6と同様の条件で部分酸化を行なった。

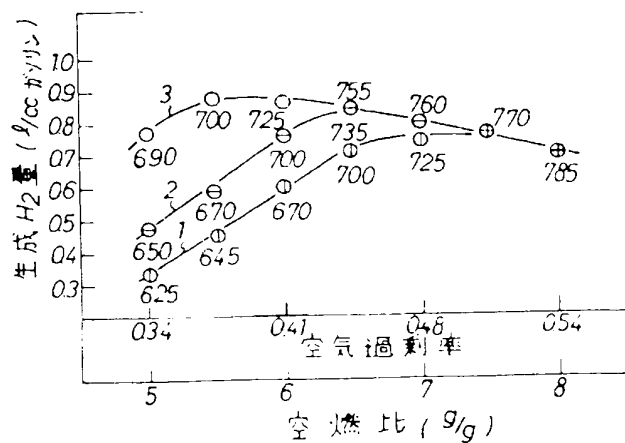
その結果、水素は9.8%、一酸化炭素は9.8%の収率で取得することができた。

図面の簡単な説明

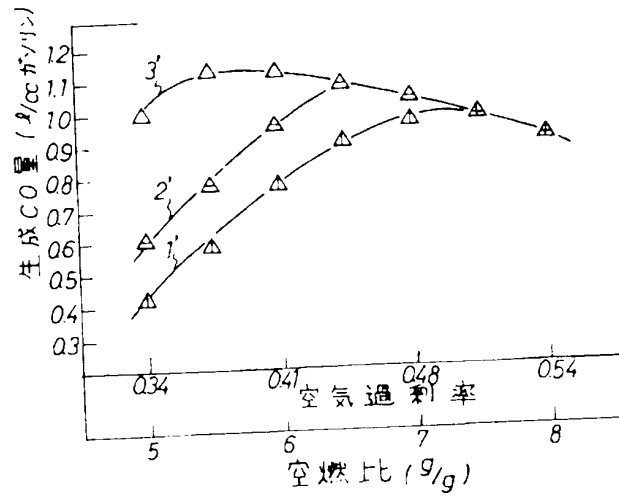
図は本発明の実施例を示し、第1図および第2図は第2実施例における空気過剰率に対する水素または一酸化炭素の生成量、第3図は第3実施例におけるLHSV（液相炭化水素空間速度）に対する生成ガス量、第4図は第4実施例における水蒸気添加率に対する生成水素量の各関係を示す線図である。

1, 1' 400℃、2, 2' 500℃、3, 3' 600℃、4, 5および6 水素、一酸化炭素およびメタン、7 700℃、8 800℃、T 理論生成量。

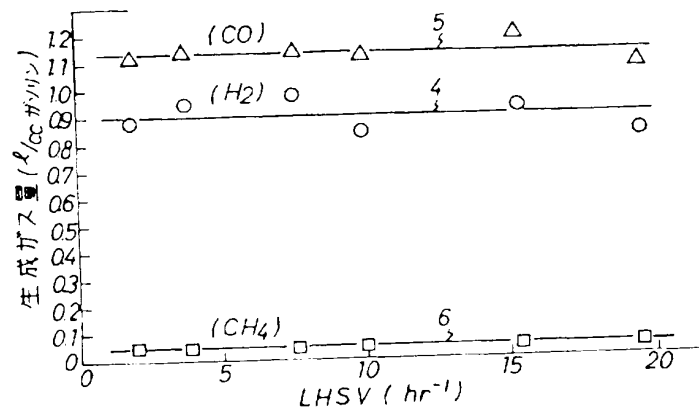
第1図



第2図



第3図



第4図

